

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 151 927
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 85100117.2

(51)

Int. Cl.⁴: C 07 D 251/70

(22)

Anmeldetag: 07.01.85

(30)

Priorität: 19.01.84 DE 3401675

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.85 Patentblatt 85/34

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71)

Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72)

Erfinder: Hajek, Manfred, Dr.
Hahnenweg 1
D-5000 Köln 80(DE)

(72)

Erfinder: Salzburg, Herbert, Dr.
Hahnenweg 3
D-5000 Köln 80(DE)

(72)

Erfinder: Ziemann, Heinz, Dr.
Am Wiesenberg 10
D-5653 Leichlingen 1(DE)

(54)

Neue Polyamine und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57)

Neue, N,N',N"-Tris-(aminoalkyl)-melamine und ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch katalytische Hydrierung der ihnen zugrunde liegenden Trinitrile. Die neuen Polyamine eignen sich u.a. als Vernetzer für Epoxidharze oder für Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen.

EP 0 151 927 A1

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

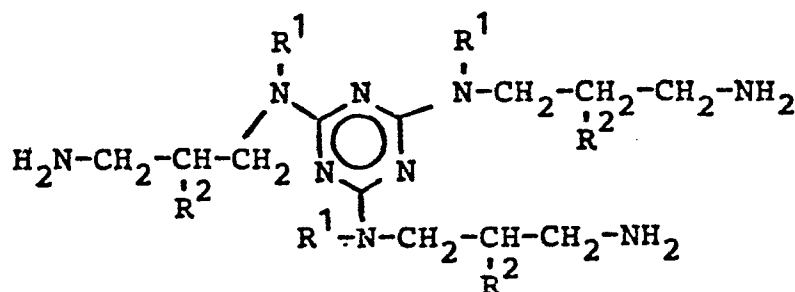
5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Wr/m-c

Neue Polyamine und ein Verfahren zu ihrer Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind neue Polyamine der Formel

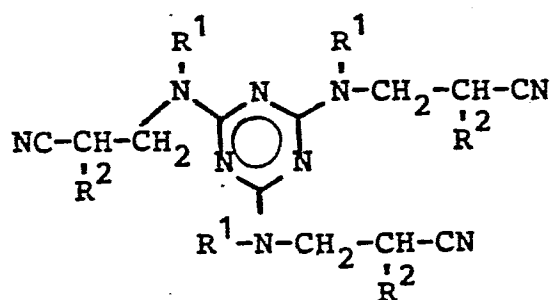


in welcher

R^1 für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht
und

R^2 für Wasserstoff oder einen Alkylrest steht.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamine, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Trinitrile der Formel



in welcher

R^1 und R^2 die vorstehend genannte Bedeutung haben,

in an sich bekannter Weise katalytisch unter Überführung
5 der Nitrilgruppen in Aminogruppen hydriert.

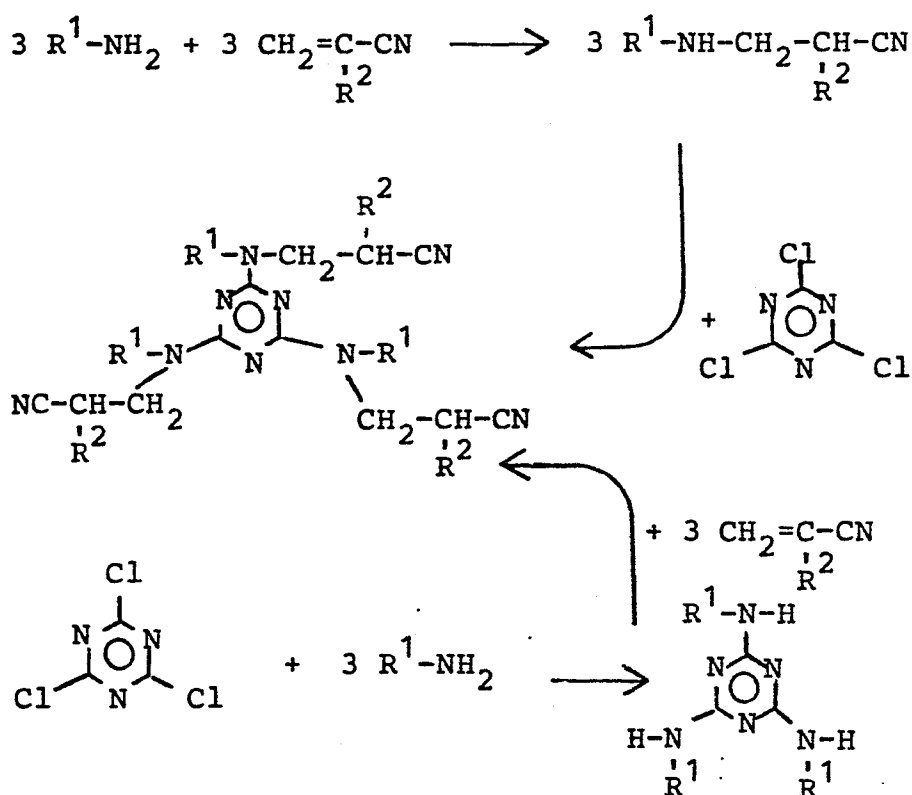
Die neuen, erfindungsgemäßen Triamine stellen u.a. wert-
volle Vernetzer für Epoxidharze oder für Isocyanat-
gruppen aufweisende Verbindungen dar. Außerdem eignen
sich die neuen Polyamine als Ausgangsmaterialien bei
10 der Herstellung von Polyamidkunststoffen.

Die einwandfreie Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen
Verbindungen durch das erfindungsgemäße Verfahren ist
überraschend, da einerseits aus Ing. Eng. Chem. Prod.
Res. Develop. 6, 142 (1967) bekannt war, daß bei der
15 Hydrierung von Trinitrilen mit der Bildung von Oligo-
meren durch Kondensation gerechnet werden muß, so daß
die Herstellung einheitlicher Verbindungen in der Regel
nicht möglich ist, und da andererseits ebenfalls bekannt
war, daß Triazine starke Katalysatorengeifte darstellen

und die Hydrierung von Triazinderviaten demzufolge problematisch ist (vgl. z.B. M. Freifelder: "Practical Catalytic Hydrogenation" S. 622; Wiley Interscience, Wiley & Sons).

- Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden
- 5 Trinitrile sind beispielsweise durch die an sich bekannte Kondensationsreaktion von Cyanurchlorid mit Anlagerungsprodukten von primären Aminen an Acrylnitril bzw. 2-substituierten Acrylnitrilen wie z.B. Methacrylnitril oder durch Anlagerung derartiger olefinisch ungesättigter
- 10 Nitrile an N,N',N"-trisubstituierte Melamine zugänglich.

Die folgende Übersicht verdeutlicht die Synthesen:



So kann beispielsweise die Anlagerung des primären Amins an das, gegebenenfalls 2-substituierte Acrylnitril unter Verwendung stöchiometrischer Mengen der Reaktionspartner bei 20 bis 120°C in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel wie

5 z.B. Toluol, Dioxan, Acetonitril oder in Substanz gemäß der in Org. Reactions 5, 79 - 135 (1949) beschriebenen Verfahrensweise erfolgen. Die Umsetzung des Anlagerungsprodukts mit Cyanurchlorid kann dann beispielsweise unter Verwendung stöchiometrischer Mengen der

10 Reaktionspartner bei 0°C bis 120°C in geeigneten Lösungsmitteln wie z.B. Wasser, Dioxan, Aceton, Toluol in Analogie zu der in J. Am. Chem. Soc. 73, 2984 (1951) beschriebenen Arbeitsweise vorgenommen werden.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien zur Herstellung der

15 Trinitrile nach der letztgenannten Methode sind beispielsweise folgende Verbindungen:

- a) beliebige primäre Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylamine, insbesondere Alkylamine mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methylamin, n-Propylamin,
- 20 Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, n-Hexylamin, Cyclohexylamin oder Anilin. Besonders bevorzugt werden Alkylamine der genannten Art mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

b) Gegebenenfalls in 2-Stellung alkylsubstituierte Acrylnitrile wie insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril.

c) Cyanurchlorid.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Trinitrile in einem polaren Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante von >7 (DIN 53 483) wie z.B. Methanol, Ethanol, Wasser, wäßrige Essigsäure und anderer
10 Gemische aus z.B. den genannten nach an sich bekannter Methode mit Wasserstoff in Gegenwart von Ammoniak in einem Autoklaven durchgeführt. Die Temperatur soll dabei in einem Bereich zwischen 60°C und 180°C , bevorzugt zwischen 85°C und 160°C , liegen. Besonders glatt verläuft die Reaktion zwischen 100°C und 150°C .

15 Während der Hydrierung wird im Autoklaven vorzugsweise ein Druck von 100 - 200 bar, insbesondere von 145 - 180 bar aufrechterhalten.

Die Hydrierung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators. Raney-Nickel und Raney-Kobalt eignen sich
20 besonders gut, auch Nickel-Eisen oder Kobalt-Eisen-Katalysatoren sowie Katalysatoren aus der Platin-Gruppe sind geeignet.

Den gemachten Ausführungen bezüglich der geeigneten Ausgangsmaterialien entsprechend, handelt es sich bei den
25 bevorzugten erfindungsgemäßen Triaminen um solche der

obengenannten allgemeinen Formel, für welche

R^1 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexylrest oder einen Phenylrest steht, und

5 R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

Die erfindungsgemäßen Triamine fallen in flüssiger Form und in guten Ausbeuten an und werden durch Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Destillation im Hochvakuum liefert besonders
10 reine Produkte, ebenfalls die thermische Zersetzung des Kohlensäure-Salzes.

Beispiel 1

a) Herstellung des Ausgangsmaterials

N,N',N"-Tris-(2-cyanoethyl)-N,N',N"-trimethyl-melamin:

5 240 g (10 Mol) frisch destilliertes 3-(Methylamino)-
propionsäurenitril werden in 2 l Ethanol/Wasser
(Volumenverhältnis = 1:1) mit 500 g (5 Mol) Natrium-
carbonat unter Rühren auf -5°C bis -10°C gebracht
und bei dieser Temperatur eine Lösung von 555 g
(3 Mol) Cyanurchlorid in 2 l Aceton zugetropft.
10 Nach anfänglicher exothermer Reaktion wird schneller
zugetropft und dann bei ca. 0°C bis 5°C 3 Stunden
und unter langsamer Erwärmung auf 60°C 8 - 10 Stun-
den nachgerührt. Nach Ende der Reaktion wird auf
ca. 5°C bis 10°C abgekühlt und der Niederschlag
15 abfiltriert.

Nach dreimaligem Waschen mit je 200 ml Wasser und
anschließendem Trocknen erhält man 905 g (92,3 %)
Produkt; Schmp. 173°C.

20 b) N,N',N"-Tris-(3-aminopropyl)-N,N',N"-trimethyl-
melamin:

25 100 g Tris-Nitril (0,31 Mol) aus Beispiel 1 a)
werden in 500 ml Wasser und 500 ml Methanol mit
600 ml flüssigem Ammoniak und 40 g Raney-Nickel
auf 130°C gebracht und 145 bar Wasserstoff aufge-
drückt. Nach 3,5 Stunden wird nach Abkühlen und
Entspannen das Gemisch durch Filtrieren vom Kataly-

sator befreit; dieser kann zur Reaktion wiederverwandrt werden. Falls nötig, wird die Lösung des Produktes mit Aktivkohle entfärbt und anschließend bei 100°C/25 mm Hg eingeeengt.

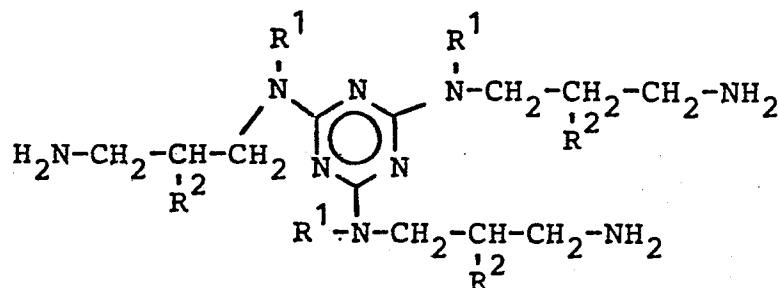
- 5 Man erhält 94,2 g farblosen Sirup (89,8 %). Besonders reines Tris-Amin erhält man, wenn der ausgefallene Rohsirup bei 0,1 mm/250°C destilliert wird. Das Kohlensäure-Salz hat einen Schmp. von 92°C (CO₂-Abspaltung).

10 Beispiel 2

- 100 g N,N',N"-Tris-(2-methyl-2-cyano-ethyl)-N,N',N"-trimethyl-melamin (0,27 Mol) werden wie in Beispiel 1 b) angegeben hydriert. Man erhält 90 g (87,8 %) N,N',N"-Tris-(2-methyl-3-amino-propyl)-N,N',N"-trimethyl-melamin als farblosen Sirup.

Patentansprüche:

1. Polyamine der Formel



in welcher

5 R^1 für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest
steht und

R^2 für Wasserstoff oder einen Alkylrest steht.

2. Polyamine der in Anspruch 1 genannten Formel, für
welche

10 R^1 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoff-
atomen, einen Cyclohexylrest oder einen Phenyl-
rest steht und

R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

15 3. Polyamine der in Anspruch 1 genannten Formel, für
welche

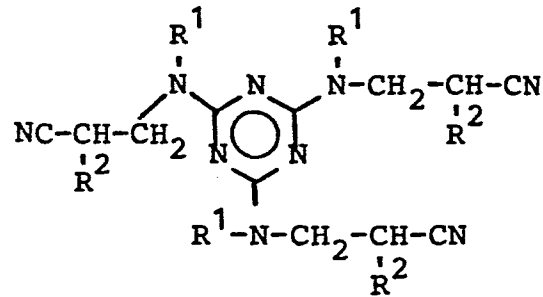
R^1 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen steht und

0151927

R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyaminen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Trinitri-
le der Formel

5



in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

in an sich bekannter Weise katalytisch unter Über-
führung der Nitrilgruppen in Aminogruppen hydriert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0151927

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85100117.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DE - A1 - 2 553 137 (BASF) * Formel I * --	1	C 07 D 251/70
A	DE - A1 - 2 653 834 (ARMJANSKIJ) * Seite 4 (Formel) * --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 88, No. 17, 24. April 1978, Columbus, Ohio, USA RUTTY, C.J.; CONNERS, T.A. In vitro studies with hexamethylmelamine. page 17, column 1, Zusammenfassung-Nr. 115 093s & Biochem.Pharmacol. 1977, 26(24), 2385-91 --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 87, No. 19, 7. November 1977, Columbus, Ohio, USA CUMBER, A.J.; ROSS, W.C.J. Analoge of hexamethylmelamine. The anti-neoplastic activity of derivatives with enhanced water solubility. page 14, column 1, Zusammenfassung-Nr. 145 542j & Chem.-Biol. Interact. 1977, 17(3), 349-57 ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 17-04-1985	Prüfer HAMMER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			